@

2

**@** 

Int. Cl.:

C 07 d, 85/26

**Document FP2** Appl. No. 10/567,383

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C07d, 91/16

Deutsche Kl.:

12 p, 3 12 p, 4/01

2 350 547 Offenlegungsschrift

Aktenzeichen:

P 23 50 547.7 9. Oktober 1973 Anmeldetag:

Offenlegungstag: 25. April 1974

Ausstellungspriorität:

30 Unionspriorität

Datum: 13. Oktober 1972 32

2. Mai 1973

(33) Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: (3)

297582 356548

Neue substituierte Oxazolidine und Thiazolidine S—4 . Bezeichnung:

61) Zusatz zu:

Ausscheidung aus:

1 Anmelder: Stauffer Chemical Co., Westport, Conn. (V.St.A.)

> Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.;

Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,

6230 Frankfurt

12 Als Erfinder benannt: Teach, Eugene Gordon, El Cerrito, Calif. (V.St.A.) RECHTSANWALTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

Ka/MZ

8. Okt. 1973

623 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST ADELONSTRASSE 58

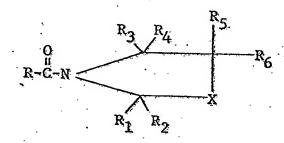
2350547

Unsere Nr. 18 914

Stauffer Chemical Company Westport, Conn., V.St.A.

## Neue substituierte Oxazolidine und Thiazolidine

Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte neue substituierte Oxazolidine und Thiazolidine, die als Gegenmittel gegen die durch verschiedene Herbizide hervorgerufene Getreideschädigung nützlich sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel



worin X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, R einen Halogenalkyl-, einen Alkyl- oder einen Alkylthiorest und  $R_1$ ,  $R_2$   $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest, einen Alkoxyalkylrest oder einen niederen Alkylolrest bedeuten, wobei, wenn X ein Sauerstoffatom,  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoffatome oder Methylreste und  $R_3$  und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, R keinen Dichlormethylrest bedeutet.

In der vorstehenden Beschreibung können die verschiedenen Substituenten die folgende Bedeutung besitzen: Für R umfassen der Halogenalkyl- und der Alkyl-Rest vorzugsweise, falls nicht anders angegeben, jene Reste, die von 1 - 10 Kohlenstoffatome enthalten und sowohl gerad- als auch verzeigtkettig vorliegen, und der Ausdruck Halogen umfaßt Chlor- und Bromatome als Mono-, Di-, Tri-, Tetraund Per-Substitutionen. Beispiele für den Alkyl-Teil innerhalb der bevorzugten Ausführungsform sind: der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, 1,1-Dimethylbutyl-, Amyl-, Isoamyl-, 2,4,4,-Trimethylpentyl-, n-Hexyl-, Isohexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, Isooctyl-, Nonyl- und Decyl-Rest. Der Ausdruck Alkylthio-Rest umfasst vorzugsweise jene Reste, die von 1 - 4 Kohlenstoffatome enthalten, z.B. den Methylthio-, Athylthio-, n-Propylthio-, Isopropylthio-, n-Butylthio-, t-Butylthio-Rest und dergleichen. Für die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und  $R_{\kappa}$  umfaßt der Ausdruck niederer Alkylrest vorzugsweise, falls nicht anderweitig angegeben, jene Reste, die von 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, z.B. den Methyl-, Athyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-Rest und dergleichen. Der Ausdruck Alkoxyalkylrest umfaßt vorzugsweise jene Reste, die insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, z.B. Methoxymethyl-, Methoxyäthyl-, Athoxy-Athyl-, Athoxymethyl-Rest und dergleichen. Der Ausdruck

niederer Alkylolrest umfaßt vorzugsweise jene Reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. den Methylol-, Äthylol-, Propylol- und Butylol-Rest.

Einige der erfindungsgemäßen Verbindungen sind wirksam als Herbizide und können in herbiziden Gemischen zur Bekämpfung des Wachstums unerwünschter Pflanzen verwendet werden. Die Verbindungen sind ebenfalls nützlich in Pflanzenwachstum regulierenden Gemischen, nematoziden, algiziden, bakteriostatisch wirkenden und fungiziden Gemischen.

Unter den vielen herbiziden Verbindungen, die kommerziell verfügbar sind, haben die Thiocarbamate, allein oder im Gemisch mit anderen Herbiziden, wie den Triazinen, einen relativ hohen Grad kommerziellen Erfolges erreicht. Diese Herbizide sind für eine große Zahl von Unkräutern bei verschiedenen Konzentrationen, die mit der Resistenz der Unkräuter variieren unmittelbar toxisch. Einige Beispiele dieser Verbindungen werden in den US-PSs 2 913 327, 3 037 853 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 und 3 582 314 beschrieben.

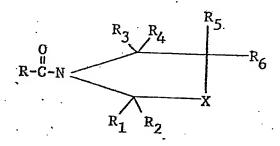
In der Praxis wurde gefunden, daß die Verwendung dieser Thiocarbamate als Herbizide auf Getreide manchmal ernsthafte Schädigung der Getreidepflanzen bewirkt. Wenn diese Verbindungen in den empfohlenen Mengen in der Erde zur Bekämpfung vieler breitblättriger Unkräuter und Gräserverwendet werden, treten ernsthafte Missbildung und Verkümmerung der Getreidepflanzen auf. Dieses abnormale Wachstum der Getreidepflanzen führt zu einem Verlust der Getreideausbeute. Vorangehende Versuche, dieses Problem zu überwinden, umfassten die Behandlung der Getreidesamen vor dem Pflanzen mit verschiedenen Gegenmitteln (vgl. US-PSs 3 131 509 und 3 564 768). Diese antogonistisch wirkenden Mittel waren nicht besonders erfolgreich. Die vorstehend genannte Patentschrift veran-

· 在新年 1948年 1

schaulicht die Behandlung der Samen unter Verwendung von Verbindungen einer Klasse die von der erfindungsgemäßen verschieden ist und sie nicht nahelegt.

Andere herbizide Verbindungen, deren Effekt durch die erfindungegemäßen Verbindungen modifiziert werden kann umfassen die Acetanilide, wie z.B. 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid und die Herbizide vom Harnstofftyp, wie z.B. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff.

Es wurde gefunden, daß Pflanzen gegenüber Schädigung durch Herbizide vom Thiocarbamat-Typ, allein oder gemischt mit anderen Herbiziden, geschützt werden können. Eine alternative Art der Wirkung besteht darin, daß man die Toleranz der Pflanzen zu wirksamen herbiziden Verbindungen durch Zusatz einer als Gegengift wirkenden Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung der allgemeinen Formel



worin X, R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die vorstehend genannte Bedeutung besitzen, zu der Erde wesentlicht erhöht.

Eine alternative Art der Wirkung besteht darin, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen die normale herbizide Wirkung der Herbizide vom Thiocarbamattyp beeinträchtigen, um dieselben in ihrer Wirkung selektiv zu machen.

Welche Art der Wirkung auch immer wirksam ist, der entsprechende, nützliche und wünschenswerte Effekt ist der
fortgesetzte herbizide Effekt des Thiocarbamates mit dem
begleitenden herabgesetzten herbiziden Effekt auf die gewünschten Getreidearten. Dieser Vorteil und die Nützlichkeit werden nachfolgend näher erläutert.

Daher werden die Ausdrücke Herbizide, Gegenmittel oder als Gegenmittel wirkende Menge verwendet, um den Effekt zu beschreiben, der darauf gerichtet ist, der normalen schädigenden herbiziden Reaktion, die die Herbizide sonst erzeugen, entgegenzuwirken. Ob es als Gegenmittel, als beeinträchtigendes Mittel, als schützendes Mittel oder dergleichen bezeichnet wird, hängt ab von der exakten Art der Wirkung. Die Art der Wirkung wird variiert, aber der wünschenswerte Effekt ist das Ergebnis der Art der Behandlung des Bodens, in welchem das Getreide gepflanzt ist. Bisher gab es keine Systeme, die für diesen Zweck zufriedenstellend waren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formel können durch verschiedene unterschiedliche Verfahren, abhängig von den verwendeten Ausgangsmaterialien, hergestellt werden.

Die Oxazolidin und Thiazolidin-Zwischenprodukte, werden durch Kondensation eines Aminoalkohols oder -mercaptans mit einem geeigneten Aldehyd oder Keton in siedendem Benzol unter kontinuierlicher Abtrennung des Wassers hergestellt. Dieses Verfahren wird von Bergmann et al. in JACS 75, 358 (1953) beschrieben. Gewöhnlich sind die Oxazolidin- und Thiazolidin-Zwischenprodukte rein genug, um direkt ohne weitere Reinigung verwendet werden zu können. Aliquote Teile dieser Lösungen

werden dann verwendet, um die erfindungsgemäßen Verbindungen herzustellen.

Das geeignete Zwischenprodukt wird in Gegenwart eines Chlorwasserstoffakzeptors, wie Triäthylamin, zur Herstellung der gewünschten Verbindung mit einem Säurechlorid umgesetzt. Die Verfahren zum Aufarbeiten und Reinigen umfassen Standardmethoden der Extraktion, Destillation oder Kristallisation.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre Herstellung werder durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Im Anschluß an diese Beispiele ist eine Tabelle aufgeführt, in der die Verbindungen wiedergegeben werden, die gemäß den beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Die Verbindungen erhielten Nummern, die zu ihrer weiteren Identifikation in der Beschreibung verwendet werden.

#### Beispiel 1

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-dichloracetyl-oxazolidin
5,1 g 2,2-Dimethyl-oxazolidin, gelöst in 50 ml Benzol, wurde
mit 5,5 g Triäthylamin behandelt. Unter Rühren und Kühlen
in einem Eisbad wurden tropfenweise 7,4 g Dichloracetylchlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen,
die Benzollösung wurde abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter
Vakuum abgestrippt. Das Produkt war ein wachsartiger Feststoff, der nach Umkristallisation aus Diäthyläther einen
Schmelzpunkt von 113 - 115°C aufwies.

### Beispiel 2

Herstellung von 2,2,5-Trimethyl-3-dichloracetyl-oxazolidin

18 ml einer Benzollösung, die 4,6 g 2,2,5-Trimethyl-oxazolidir enthielt, wurde zu 25 ml Benzol und 4,5 g Triäthylamin zuge-

setzt. Unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad wurden 5,9 g Dichloracetylchlorid tropfenweise zugesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wurde das Gemisch in Wasser gegossen. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Benzol unter Vakuum entfernt. Es wurde 7,7 g eines öles erhalten.  $n_{\rm D}^{30}$ = 1,4950.

#### Beispiel 3

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-dichloracetyl-thiazolidin

4,7 g 2,2-Dimethyl-thiazolídin und 4,5 g Triäthylamin wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 5,9 g Dichloracetylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde in einem Wasserbad bei Raumtemperatur gekühlt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in Wasser gegossen. Die Lösungsmittelschicht wurde abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wurden 3,6 g eines wachsartigen Feststoffes erhalten. Die Umkristallisation einer anderen Probe aus Diäthyläther ergab einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 109 – 111°C.

#### Beispiel 4

Herstellung von 2,2,5,-Trimethyl-3(2',3'-dibrompropionyl) oxazolidin

25 ml Benzol und 3,5 g Triäthylamin wurden mit 14 ml einer Benzollösung, die 3,5 g 2,2,5-Trimethyloxazolidin enthielt, versetzt. 7,5 g 2,3-Dibrompropionylchlorid wurde tropfenweise unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad zugesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wurde das Gemisch in Wasser gegossen und die Benzolschicht abgetrennt, über wasserfreiem

Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum abgestrippt. Es wurden 5,7 g eines Öles erhalten.  $n_D^{30}=1,5060$ .

#### Beispiel 5

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-dibromacetyl-thiazolidin
Ein Gemisch aus 3,5 g 2,2-Dimethylthiazolidin, 50 ml Benzol
und 7,1 g Dibromacetylchlorid, gemischt in einem Eisbad, wurde
unter Rühren und weiterem Kühlen mit 3,1 g Triäthylamin
tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde
das Gemisch in Wasser gegossen und die Benzolschicht abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Benzol
unter Vakuum entfernt. Es wurden 8,5 g eines dunklen öles
erhalten.

#### Beispiel 6

Herstellung von 2-Äthyl-3-S-äthylthiocarbonyl-oxazolidin 50 ml Benzol und 4,1 g Triäthylamin wurden mit 16,5 ml einer Benzollösung von 2-Äthyloxazolidin versetzt. Unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad wurden tropfenweise 5 g Äthylchlorthiolformiat zugesetzt. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und die Benzollösung wurde abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Benzol wurde unter Vakuum abgestrippt. Es wurden 5,6 g eines Öles erhalten.  $n_D^{30}$ = 1,5130.

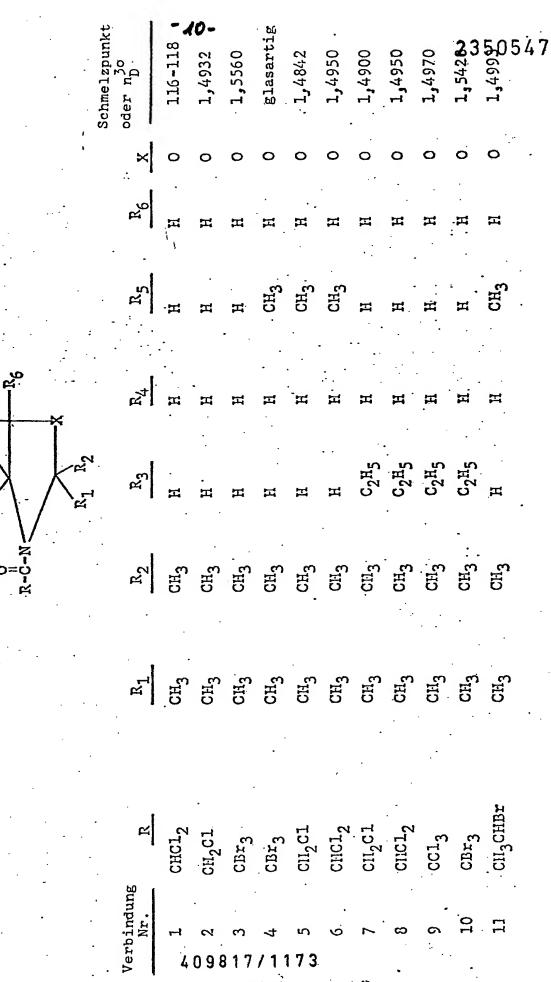
#### Beispiel 7

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-heptanoyl-oxazolidin

50 ml Benzol und 4,1 g Triäthylamin wurden mit 16,5 ml einer Benzollösung, die 4,6 g 2,2-Dimethyloxazolidin enthielt, versetzt. Diesem Gemisch wurde tropfenweise unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad 6 g n-Heptanoylchlorid zugesetzt.

Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und die Benzolschicht extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Benzol unter Vakuum entfernt. Es wurden 7,5 g eines Öles erhalten.  $n_D^{30}=1,4598$ .

Die in der nachfolgend angegebenen Tabelle aufgeführten Verbindungen wurden nach den in den vorangegangenen Beispielen erläuterten Verfahren hergestellt.



ORIGINAL INSPECTED

برد :			•	٠		-A1	<b>.</b>		.•	•	23	50	547	7			
Schmelzour	oder n <sub>D</sub>	1,4993	1,4928	1,4982	1,5034	1,5058	95-97	1,5097	1,5020	1,5048	1,5658	1,4843	120-123	1,5031	1,5116	1,5140	1,5610
	×	0	0	Ο,	0	O	0	`o	0	0	0	0	0	0	o .	0	0
	R 6	.프:	Ħ	<b>=</b>	#	Ħ	· ¤	## ##	耳	·# .	エ	耳	Ħ	ם	Ħ	Ħ	Ħ
	R <sub>5</sub>	##	<b>=</b>	Ħ	ם	Ħ	耳.	耳	CH3	#	Ħ.	缸	Ħ	Ħ	##	試	Ħ
	R	Ħ	. <b>#</b>	 #	Ħ	ı. H	耳.	Ħ	Ħ	Ħ	#	CH3	CH3	$c_{ m H_3}$	CH3	CH3	CH3
	R3	C2H5	.: ⊭ 	<b>,</b> 뼈	Ħ	, <b>ដ</b>	Ħ	쁘	¤	$c_{2^{H_5}}$	Ħ	CH3	. CH <sub>3</sub>	$CH_3$	CH <sub>3</sub>	сн <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	R2	CH <sub>3</sub>	$c_{2}H_{5}$	C2II5	$c_{2^{\mathrm{H}_5}}$	$c_2H_5$	C2II5	$c_{2^{H_5}}$	CH3	CH3	CH <sub>3</sub>	· CH3	CH <sub>3</sub>	CH3	CH3	CH3	CH3
	R	Citi	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH3	CH <sub>3</sub>	$\mathrm{CH}_3$	CH3	CH <sub>3</sub>	CH3	$c_{\mathrm{H}_3}$	CH <sub>3</sub>	CH3	CH3	CH3	CH <sub>3</sub>
-	8r K	CH3CHB⊄	CH2C1.	CHC12	ccl3	CH3 CHBr	CBr3	CH <sub>2</sub> B⊭	CH₂Br	CH <sub>2</sub> Br	CH2 (CHBr)4	CII,CI	ciic1 <sub>2</sub>	ccl <sub>2</sub>	CII, Br	CH3CIIBE	CBr3
	Verbindung Nr.	12 %	13	. 14	15.	16	17	18	્દા 409 ં	02	디 7 / 1	22 17	<b>3</b>	57	25	26	27

CALMAN TANALO

Verbindu Nr.	Verbindung Nr.	R	R2	F. 3.	$R_{4}$	. R5	39 19	*	. Schmelzbunk oder nj	- Aun
2.5	clch <sub>2</sub> ch <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	$c_{\mathrm{H}_3}$	*	<b>#</b>	Ħ	, H	i	1,4538	
3.0	enci,	C2H5	H O	<b>H</b> - F	<b>#</b> . <b>b</b>	, H	, #;	:	1,5458	
15	CH2BrCHBr	CH3.	C2H5		4 .#4	ជ <sub>្</sub> ជ	ㅍ .¤		109-111	
( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( )	CII, Broubr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	· 声 (	. # <u> </u>	CH3	<b>, H</b> .	. 0	1,5060	_
78 4	CH <sub>2</sub> Breithr	cri <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	고 <sup>류</sup> 5	로 : ##	 # #	Д Д			
	.CII2BrCHBr	CHO EHO	t-C4H9		<b></b>	1	4 , <b>H</b>	:.		235
紹 17/	CHC12	CH3	t-C4H9	Ħ	∵¤	Ħ	Ħ			- :05:
r> 6 m ∂ 117	CBr3	CH <sub>3</sub>	c-C4H9	∵≖∵	#-·	<u> </u>	. <b>म</b>			· 12
3 3	CHC1.2	H	耳 .	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		<b>#</b> .:	•	1,5033	-
£ 0 #	$c_{10}$	CH30CH2	_ E E	日:知	.म्ब <b>्रा</b> स	·# · · · ;	् <u>व</u> ः		1,5132	
77	CHC12	62 H5	<b>#</b>	i #	· 4 ※斑	- द . भ्र	च ः,;::	•	1,4988	
2.2	CHBF2 CA	62.H5	H	H	, H	~ "H	1 · 11		1 5750	
43	GBY3	C2H5	Н	Ħ	-p:	二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二	i i pi		1 5610	
Mary Contract	CH <sub>2</sub> Br	C2H5		H	i H	pri.	Ħ	·. ·	1,5200	
								, ·		

				ı					Schmelzpunk	<b>ر</b> ې.
Verbindung Nr.	떠	R	R <sub>2</sub>	R3	RL	R	R <sub>G</sub>	×	oder n <sub>D</sub>	. 1
	CH3CIIBr	C2HS	Ħ	щ	Ħ	Ħ	Ħ	0	1,5140	
917	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBr	C2 <sup>Mg3</sup> .	<b>=</b>	Ħ		量	· #	. 0	1,4958	
	CIIZBrCIIBr	C2H5	# 	Ţ,	缸	. 털	Ħ	0	1,5273	
	cn <sub>2</sub> c1	C2H5	Ħ	Ħ	H	Ħ	· ¤	; O ,	1,5020	
	CHC12	$c_{2}^{\mathrm{II}_5}$	Ħ	H	Ħ	CH3	. <b>#</b>	۵۰	1,4955	:
•	c112c1	$c_{2^{H_5}}$	· 耳.	<b>耳</b>	#	CH3	#	0	1,4890	
51	CH2 Br	C2H5	·· .	#	Ħ	. CH3	щ	0	1,5064	
	CIIBr2	C2HS	Ħ	H	, H	CH3	Ħ	· Q		
53	CBr3	C2H5	耳	<b>म</b>	H	CH <sub>3</sub>	Ħ	.0		<u> </u>
54	CH3CHB#	C2H5	Ħ	Ħ	Ħ	CH3	Ħ	.0		13 505
55	CH2 BrchBr	C2H5	Ħ	Ħ	ਜ਼ੱ	CH3	Ħ	Ö		4.7
56	(C113)2CBx	C2N5	· #	工	Ħ	CH3	#	0	1,4851	
	CHC12	Ħ	<b>¤</b> .	C2 #5	H	Ħ	Ħ	0	1,5030	
	CIIBr <sub>2</sub>	#	Ħ	CZHS	Ħ	Ħ	 #	0	dunkle Flüssigkeit	
	CBr3 .	Ħ	Ħ	$C_2H_5$	<b>#</b>	- H	<b>H</b>	0	1,5531	_
•	CIIZBE	Ħ	<b>=</b>	. C2H5	耳.	Ħ	Ħ	0	1,5173	
٠	Cil3chBr	Ħ	Ħ	C2H5	Ħ	- #	Ħ	0	1,5076	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBr	Ħ	<b>#</b>	$c_2^{\mathrm{H}_5}$	=	Ħ	Ħ	0	1,4852	

nkt									٠.	- 1 <sup>l</sup>	<b>!</b> -					23	505	547 :
Schmelzpunkt oder n <sub>D</sub>	1 52/10	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		, 000 1	1.5148	1,5077	1,5263	1,5471	dunkle Flüssievest	1.5280	1.5162	1,5013	1,4983	1,4990	1,4958	dunkle Flüssigkeit	1,5083	1,5782
· ×	C	) c	) .c	) c	0	Ó	0	. 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	တ
. R.	н	: :	. <u>.</u> ± ±	: =	: ¤	耳	, 用 :	Ħ	<u></u>	 H	<b>二</b>	. E	<b>#</b>	`##	H	H	Ħ	ij
В.5	н	· #	l m	! #	Ħ	. H	н	H	Ħ	보	Ħ	н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	· CH <sub>3</sub>	CHI3	CH <sub>3</sub>	Н
R	E	Ħ	E		<u> </u>	н	H	Ħ	四	E	æ	Ħ	H	Ħ	Ħ	н	·#4	Ħ
, д	CoHg	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CoHr.	۲ H	Ħ	Ħ	H	Ħ	Ħ	. 11	Ħ	· #	ᅜ	#	·	Ħ	H	Ħ
R2	Ħ	Ħ	н	Ħ	Ħ	Ħ	Ħ	Ħ	н	Ħ	표	Ħ	· Ħ	Ħ	<b>#</b>	·	Ħ	H
R	Ħ	江	껉	CH3.	снз	· CH3	CH3 .	CH <sub>3</sub>	$c_{\mathrm{H}_3}$	CH3	CH <sub>3</sub> ;	CH3	$c_{\rm H_3}$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH3	CH3	C2H5
	CHzBrchBr	col3	CH <sub>2</sub> C1	CHC12	cc13	сн2сл	CH <sub>2</sub> Br	CHBr <sub>2</sub>	CBr <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Brows	СНЗСИВТ	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBr	CHC12	cc1 <sub>3</sub>	CH2C1	CHBr <sub>2</sub>	CH3CHBr	CHBr <sub>2</sub>
Verbindung Nr	63	179 1	6.5	99	67	89 4	69 09	은 <b>8</b> 17	7/1	Z 173	.73	. 472	75	92	77	. 78	79	80

Verbindung	CH3R1	R2	R3	N. S.	, R.S.	E R	33 X	Schmelzbunkt oder no
HGH BrchBr	C. G2H5.	Ħ	H	Ħ	· ##	## ## ##	င် အာ	059257
C.C.C.	्राञ्चा ३	. CH3	E	Ħ		# ##	∽ ∷	•
CCGHBES	C. GH3.	K CH3	H	<b>#</b>	# 1	H	E4 S	, dunkle Flüssigkeit
zghořůo.	: QH <sup>3</sup>	CH3	H.	<b>#</b>	展	耳云	\$; \$	1,5520
COMO Year	) 설립 (한	H	Ħ	E E	THE I	耳思	<b>∞</b>	7.5-7.7
C. CROHA	C.OH3	1C3H7	Ħ	 . <b>声</b> 	Ħ	<b>型</b>	0	0965°T;
	CH <sub>3</sub>	: CH3	∷ CH3	⊕ CH <sub>2</sub> OH	Ħ	<b>声</b> 词	<b>0</b> ∵	1,4960
GH, Brc (CH2) Br	COH	Ħ	Ħ	<b>耳</b>	H.	<b>=</b>	0	15 318 1
TG(EHO) DAG(HO)		Ħ	<b>¤</b>	퍼 :.	CH3	Ħ U	0	1,5225
GH <sub>2</sub> Drc (CH <sub>3</sub> ) Br	ं देंग3	耳	Ħ	Ħ	CH3	H H M	0	1,5210
CHC1,	C.O.H.	Ħ	C2H5	耳	<b>H</b>	<b>.म</b> . **	<b>0</b>	17,4947
Colles	) I	#	C2H5	Ħ.	Ħ	<b>耳</b>	0	T.4998
C Z . C <sub>2</sub> H <sub>c</sub> O.	C GH3	Ħ	H H	Ħ	CH3.	Ħ E	0	. 13,4965
C.S.H.S.	CoH5	# #		耳.	CH3	Ħ	0	11,4973
Sh.Co.H.S	CoHE	Ħ	CoHS	<b>¤</b>	Ħ ·	Ħ H	<b>0</b>	17,4928
Collagning .	C2H5	Ħ	: C2H5	耳	# T	. <b>म</b>	<b>O</b> .	1,4937
CH BrchBr	C2H5	- -	G2H5	Ħ	Ħ		0	1,5198
CH, Brc (CH, ) Br	CoHE	. ¤	$c_2 n_5$	; ដ	គ	Ħ		1,5202

Schmelzbunk X oder n <sub>D</sub>	0 1,4920	0 1.4960	1 6900	006461 0	7,4675	0 1,5070	0 1,5168	0 1.5160		0.50%		0 1,4950 , 0 1,4928 , 0 1 ,4928 , 1 0 0 1 ,4936 , 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	•	•	•	•		
R5 R6	Ħ	Ħ	<b>.</b>	<b>:</b> ;:	; ;	· #	<b>#</b>	二		<b>Ξ</b>	파 .	로 보 · ·	<u>로</u> 보 보 보					
R4 R	H	H	H · · H	: H	H H	н н	н	H	H	•					- m m m m	- д д д д д		
R3	C2115	. C2H5	$C_2\Pi_{\xi}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$c_{2^{\mathrm{H}5}}$	c <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C2H5	CoHE	7								
$R_2$	Ħ	<b>H</b>	Ħ	#	<b>.</b>	н	Ħ	Ħ	Н		Ħ	н н	п п п	н н СН3	н н СН3	н сн <sub>3</sub>	н н СН3 СН3 СН3	н н СН3 СН3
														•	•		•	•
2	CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub>	cilci2	C3H2S	i-C <sub>3</sub> 11 <sub>7</sub> S	cc1 <sub>3</sub>	CH2'br	CH <sub>2</sub> DrcH.Br	CH <sub>2</sub> BrC(CH <sub>3</sub> )Br	CII2 BrcH2	1	C,Hys	s <sup>6</sup> H <sup>†</sup> /2	շ <sup>է</sup> મ <sub>9</sub> Տ Հ <sub>է</sub> મ <sub>9</sub> Տ ՀեյՏ	с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> s С <sub>4</sub> н <sub>9</sub> s сн <sub>3</sub> s с <sub>6</sub> н <sub>13</sub>	с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> s с <sub>4</sub> н <sub>9</sub> s çн <sub>3</sub> s с <sub>6</sub> н <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S CH <sub>3</sub> S C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> S i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> S n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S
Verbindung Nr.	٠ در در	007	101	102	103	104	105	106	107		108	108	108	108 (109 (110 (111 (111 (111 (111 (111 (111	108 109 110 (	108 109 110 ( 111 ( 112 (	108 109 110 ( 111 ( 113 ( 113 (	108 C <sub>4</sub> H 109 C <sub>4</sub> H 110 CH <sub>3</sub> 111 C <sub>6</sub> H 113 n-C <sub>3</sub> 114 t-C <sub>3</sub> 115 CH <sub>2</sub> 115 CH <sub>2</sub>

<b>∹</b> .	17	
-	- 1	

	ᅜ	 	<u></u> ಜ	R.	, K	. <u>c</u>		Schmelzpunkt oder n	nkt
CH, BrCH,	GH,	CH3	H	# #	C #	o ==	×	1.5263	1
CII2 BrchBr	Citis	$c_{\mathrm{H_3}}$	Ħ	Ħ	pt.	, p	ဟ	1,5573	
CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub>	Ħ	Ħ	CH3	CH <sub>3</sub>	 #	Ħ	0	1,4890	·.
CH <sub>2</sub> Br '	Ħ	Ħ	Ħ	耳	. <b>¤</b>	耳	တ	1,6032	· .
снзснвг	н	<b>#</b>	Ħ	Ħ	声	<b>超</b>	တ	1,5720	. •
CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub>	H	, H	· #	Ħ	д	म	ဟ	1,5629	
BrCHBr	Ħ	Ħ	缸	Ħ	Ħ	Œ	ဟ	1,5742	
CH3C(CH3)Br	H	Ħ	Ħ	耳	H.	耳	ໝ	1,5420	•
ClCH2	Ħ	Ħ	Ħ	#	 #4	耳	ဟ	1,5475	<b>-</b> 3.
DrcH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	$CH_3$	Ħ	Ħ	#4 <sub>.</sub>	<b>¤</b>	, 0	1,4898	17 -
C1CH2CH2CH2	CH3	CH3	<b>耳</b>	Ħ	#1	Ħ	0	.1,4880	<b>-</b>
C1CH2CH2CH2	CH <sub>3</sub>	CH3	변	Ħ	Ħ	щ	Ś	1,5183	
снзсистся	$c_{ m H_3}$	CH3	Ħ	Ħ	Ħ	Ħ	0	1,4896	23
$c_{\rm H_3}c_{\rm HC1}c_{\rm H_2}$	CH3	$\mathrm{CH}_3$	Ħ	I	¤	Ħ	0	1,5115	505
сн <sub>з</sub> систся <sub>2</sub>	CH3	$_{\rm CH_3}$	耳.	<b>声</b>	CH <sub>3</sub>	Ħ	O	1,4701	47
C2H5CHBr	CH3	CH3	Ħ	Ħ	Ħ	#	0	1,5020	•
C2115CHBr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ħ	Ħ	Ħ	<b></b>	ໝ	1,5288	

	1 <b>4</b> 4	i	•	•			. 2	35	0.5	4.	7		18	_				
	cnmelzpunk oder n <sup>30</sup>	٦	1,4900	1,4972	1,5220	1,4870	7 1.71.7	/ † / † • • • • • • • • • • • • • • • •	1,4970	1,4886	1,5249		nalbrest	1,5540	1,5443	1.4377	1,4263	1,5279
. ت	ā >		0	0	<b>တ</b>	0	. c	) (	5	ο.	လ	-	ر. م	ß		တ	. v	S
	R		rd ·	Ħ	<b>#</b>	Ħ	Ħ		ជ .	Ħ	Ħ	. ‡	<b>4</b> .	H	#	Ħ	H H	, <b>H</b>
	, بر	<u> </u>	e E	<b>#</b>	#	CH <sub>3</sub>	CH2	າ ` ¤	: }	CH3	.: :: :	ä		Ħ	н .		- ##	<b>#</b>
•	R 4		៨ ;	#	THE	H	Ħ	.H	: ‡	<b>.</b>	· 田	#			# .			•
		•		٠		-					٠	14	•		дц	FF.		Ħ
	E.	in	: :	d (	Ħ	二	Ħ	Ħ	‡r	<b>;</b> .	<b>¤</b> .	H	<u>;</u>	, ‡ ;	ㅍ	Ħ	H	Ħ
	R2	· HO	n #		e H H J	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH3	CH	7	$c_{\mathrm{H}3}$	H	щ		C2115	$^{\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}}$	C2H5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	RI	CH <sub>2</sub>	CH,	n =	cm3	CH <sub>3</sub>	. CII3	CH3	CH2	ָר ק	CH3	H	Ħ	CH	ا ا	و ا	CH3	CH3
	<b>=</b>	C2H5CHBr	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CHBr	C. H.CHBr	S / The state of t	3.77.002	042010H2CH2	CH <sub>2</sub> Br(CH <sub>2</sub> )4	$CH_2Br(CH_2)_4$	CHoBr(CHo).	7/2>	ong brobr (CH3)	$\mathtt{CH}_2\mathtt{C1}$	CHC1,	CH,CHBr	S H	onzatonz ou oi	21201
Verbindung	Nr.	134	135	136.					14,0	141			143 (	144 . (	145 0	146		

Es ist verständlich, daß die Klassen der hierin beschriebenen und erläuterten herbiziden Mittel als wirksame Herbizide, die solche Aktivität zeigen, charakterisiert sind. Der Grad der herbiziden Wirksamkeit variiert unter den spezifischen Verbindungen und Kombinationen der spezifischen Verbindungen innerhalb der Klassen. Ahnlich variiert der Grad der Wirksamkeit einigermaßen unter den Pflanzenarten, auf die eine spezifische herbizide Verbindung oder Kombination angewendet werden kann. Daher kann die Auswahl einer spezifischen herbiziden Verbindung oder Kombination zur Bekampfung unerwünschter Pflanzenarten leicht vorgenommen werden. Innerhalb der vorliegenden Erfindung kann die Verhinderung der Schädigung einer gewünschten Getreideart in Gegenwart einer spezifischen Verbindung oder Kombination erreicht werden. Die nützlichen Pflanzenarten, die durch diese Methode geschützt werden können, sind nicht auf die spezifischen Getreidearten, die in den Beispielen genannt sind, beschränkt.

Die herbiziden Verbindungen, die bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind wirksame Herbizide eines allgemeinen Typs. Das heißt, die Glieder der Klassen sind herbizid wirksam gegenüber einem breiten Bereich von Pflanzenarten ohne Unterschied zwischen den gewünschten und unerwünschten Spezies. Das Verfahren zur Bekämpfung der Vegetaion umfasst die Anwendung einer herbiziden wirksamen Menge der hierin beschriebenen herbiziden Verbindungen auf ein Gebiet oder Ort, wo die Bekämpfung gewünscht ist. Ein Herbizid, wie es hierin verwendet wird, bedeutet eine Verbindung, welche das Wachstum der Vegetation oder Pflanzen bekämpft oder modifiziert. Solche Bekämpfungsoder Modifizierungseffekte umfassen alle Abweichungen von der natürlichen Entwicklung, z.B. das Abtöten, das Verzögern den Blätterfall, das Austrocknen, die Regulierung, das Verkümmern, die Bestockung, die Stimulation, das Schrumpfen

und dergleichen. Unter dem Ausdruck "Pflanzen" werden keimende Samen, aufgehende Sämlinge und aufgegangene Pflanzen (established vegetation), einschließlich der Wurzeln und der oberirdischen Teile, verstanden.

Die erfindungegemäßen Verbindungen werden in wirksamen herbiziden, Gegenmittel enthaltenden Gemischen, die Thiocarbamate in Kombination mit den vorstehend beschriebenen, als Gegenmittel wirkenden Verbindungen enthalten, angewandt. Sie wurden in der folgenden Art und Weise getestet.

#### Tests zur Behandlung von Getreidesamen

Kleine flache Kästen wurden mit Feltons lähmiger Sanderde gefüllt. Zu dieser Zeit wurde mit Herbiziden behandelte Erde angewandt. Die Erde aus jedem Kasten wurde in einen 18,9 l fassenden Zementmischer gebracht, wo die Erde, wenn die Herbizide unter Verwendung einer vorbestimmten Menge einer Vorratslösung, die 936 mg von 75,5%igem Wirkstoff auf 100 ml Wasser enthielt, angewandt wurden, gemischt wurde. Für jeweils 0,454 kg des gewünschten Herbizides wurde mit einer Volumetrischen Pipette 1 ml der Vorratslösung auf die Erde aufgebracht. 1 ml der Vorratslösung enthielt 7 mg des Herbizides, welches 0,112 g/m² entsprach, wenn es auf die Erde in den Kästen aufgebracht wurde. Nach der Einarbeitung des Herbizides wurde die Erde erneut in die Kästen gebracht.

Die Kästen, die die mit Herbizid behandelte und unbehandelte Erde enthielten, waren dann fertig zum Bepflanzen. Eine 0,47 I Probe der Erde wurde aus jedem Kasten entfernt und in der Nähe jedes Kasten zur späteren Verwendung zur Abdeckung der Samen angeordnet. Die Erde wurde geebnet und Reihen einer Tiefe von 1,27 cm wurden zum Pflanzen der Samen angelegt. Alternierende Reihen von behandelten und unbehandelte

Getreidesamen wurden gesät. In jedem Test wurden in jeder Reihe 6 PAG 344T Feld-Kornsamen gepflanzt. In dem Kasten waren die Reihen etwa 3,81 cm auseinander. Die Samen wurden behandelt, indem man 1. entweder 50 mg der als Gegenmittel wirkenden Verbindung mit 10 g Kornsamen in einem geeigneten Behälter brachte und schüttelte bis die Samen gleichmäßig mit der Verbindung bedeckt waren oder 2. durch Auflösen von 50 mg der als Gegenmittel wirkenden Verbindung in: 5 ml Aceton eine Vorratslösung herstellte und anschließend o.5 ml dieser Lösung zur Behandlung von 10 g Kornsamen ( 0,05% Gewicht/Gewicht) verwendete. Die als Gegenmittel verwendeten Verbindungen wurden ebenfalls als flüssige Aufschlämmungen und Pulver oder in zerstäubter Form angewandt. In einigen Fällen wurde Aceton angewandt, um die pulverförmigen oder festen Verbindungen zu lösen, damit sie wirksamer auf die Samen aufgebracht werden konnten.

Nachdem die Kästen mit Samen versehen waren, wurden sie mit 0,47 l der Erde, die vor dem Pflanzen entfert worden war, bedeckt. Die Kästen wurden auf in einem Gewächshaus befindlichen Bänken abgestellt, wo Temperaturen im Bereich von 21,1 - 32,2°C herrschten. Die Kästen wurden mit einem Sprinkler bewässert, was zur Gewährleistung eines guter Pflanzenwachstums notwendig war. Zwei, drei und vier Wochen nach der Behandlung wurde der prozentuale Grad der Bekämpfung bestimmt.

In jedem Test, wurde das Herbizid allein, in Kombination mit dem Samenschutzmittel und das Samenschutzmittel allein zur Prüfung auf Phytotoxizität angewandt. Die unbehandelte benachbarte Reihe wurde angewandt, um jede nützliche laterale Bewegung der als Gegenmittel wirkenden Verbindung in die Erde zu beobachten. Der Grad des Effektes wurde durch Vergleich mit der Kontrollprobe notiert. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

# % Schädigung von Korn durch EPTC<sup>+</sup> Samenbehandlungstest

	% Schädigung,	2 Wochen
Verbindung Nr.	behandelte Samen (0,05% Gew./Gew.)	unbehandelte Samen, angren- zende Reihe
1++	5	30
2	70	80
3 <sup>++</sup>	40	60
4	10	·. 50
5	30 .	6a ·
6	0	o .
7	40	55
8	· o	15
9	, <b>1</b> o	55
1o ·	2o	60
11	30	50
12	10	40
13	50	70
14	0	2o
15	20	50
16	10	55
17	30	50
18	20	50
19	40	50
20	20	60 .
21	50	50
22	60	60
23	50	. 6o .
24	·2o	60 ·
25	· 2o	<b>7</b> 0 .

### Tabelle II (Fortsetzung)

# % Schädigung von Korn durch EPTC<sup>+</sup> Samenbehandlungstest

	% Schädigung,	2 Wochen
Verbindung Nr.	behandelte Samen (0,05% Gew./Gew.)	unbehandelte Samen, angren- zende Reihe
26	2o	60
27	20	60
28	60	70
29	0	5 .
30	· 20 ·	5

EPTC 6E unbehandelter	 70
Samen	8o (4 Wochen)

- + = S-Athyl-dipropylthiocarbamat 6E:0,672 g/m<sup>2</sup> vor dem Pflanzen eingearbeitet.
- ++ = Samenbehandelung o,o1% (Gew./Gew.)

Unter Verwendung von 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid bei 0,224 g/m<sup>2</sup> als Samenbehandlungsmittel (0,5%) ergab die Verbindung Nr. 144 einen 100%igen Schutz für Sorghum (Milo).

Verfahren: Mehrere Getreide umfassender Gegenmittel-Test
(Multicrop Antidote Screen)

Plastikkästen wurden mit Feltons lehmiger Sanderde gefüllt. Da eine Vielzahl von Gras und breitblättrigem Getreide in diesem Test verwendet wurde, wurde EPTAM  $^{\rm R}$  (EPTC) in Men-

gen von 0,056 g/m<sup>2</sup> und 0,560 g/m<sup>2</sup> eingearbeitet, während eine konstante Menge von 0,560 g/m<sup>2</sup> des Zusatzes verwendet wurde. EPTAM (EPTC) und der herbizide Zusatz wurden getrennt aufgebracht, indem man abgemesene Mengen der entsprechenden Vorratslösungen während der Einarbeitung in einem 18,9 1 fassenden rotierenden Zementmixer unter Verwendung einer Pipette in die Erde gebracht wurden. Vorratslösungen für EPTAM wurden folgendermaßen hergestellt:

- A. 0,056 g/m<sup>2</sup>: 670 mg EPTC 6E (75,5% Wirkstoff) wurden mit 500 ml entionisiertem Wasser verdünnt, so daß  $2 \text{ ml} = 0,056 \text{ g/m}^2/\text{Plastikkasten entsprachen.}$
- B. 0,560 g/m<sup>2</sup>: 6700 mg von EPTC 6E (75,5% Wirkstoff) wurden mit 500 ml entionisiertem Wasser verdünnt, so daß 2 ml= 0,560 g/m<sup>2</sup>/Plastikkasten entsprachen.

Weitere Vorratslösungen wurden hergestellt, indem man 102 mg von technischem Material mit 10 ml Aceton mit einem Gehalt von 1% Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat (Tween 20) verdünnte, so daß 2 ml = 0,560 g/m<sup>2</sup>/Kasten entsprachen. Nach Behandlung des Bodens mit dem Herbizid und dem Zusatz wurde der Boden aus dem Mischer in den Kasten zurückgebracht, wo er zum Säen vorbereitet wurde. Die erste Stufe der Vorbereitung bestand darin, daß man eine Probe von 0,47 1 der Erde aus jedem Kasten entfernte, um sie aufzubewahren und zum Bedecken der Samen nach dem Pflanzen zu verwenden. Die Erde wurde dann eingeebnet und Reihen einer Tiefe von o,63 cm wurden in jedem Kasten hergestellt. Mit o,560 g/m<sup>2</sup> EPTAM behandelte Kästen wurden mit Zea maize, Beta vulgare, Helianthus annus, Gossypium hirsutum, Glycine max und Brassica napus besät. In Kästen, die mit 0,056 g/m<sup>2</sup> EPTAM behandelt wurden, wurden Avena byzantina, Sorgum vulgare, Triticum aestivum, Seteria feberii, Oryza sativa und Hordeum vulgare gesät. Die Samen wurden anschließend mit

der 0,47 l Probe, die vor dem Säen entfernt worden war, bedeckt.

Die Kästen wurden anschließend auf Bänke in einem Gewächshaus gebracht, wo Temperaturen zwischen 21,1 - 32,2°C aufrecht erhalten wurden. Die Erde wurde mit Sprinklern bewässert, um ein gutes Pflanzenwachstum zu gewährleisten.

2 und 4 Wochen nach der Behandlung wurde der Grad der Beschädigung bestimmt. Erde, die mit EPTAM allein in Mengen von 0,056 oder 0,560 g/m² behandelt war, wurde ebenfalls untersucht, um eine Basis zur Bestimmung der Menge der Schädigungsverminderung bereitzustellen, die durch die Herbizid-Gegenmittel erreicht wurde. Der prozentuale Schutz von zahlreichen repräsentativen Getreiden wird in Tabelle III zusammengestellt. Der prozentuale Schutz wird bestimmt durch einen Vergleich mit Kästen, die nicht mit dem zu untersuchenden Gegenmittel behandelt worden waren.

Tabelle III

Mehrere Getreide umfassende
Test- Ergebnisse, %-Schutz

Verbindung Nr.	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
31	0,056	Gerste	56
		Reis	30
32	0,056	Gerste	<b>-</b> 56
		Reis	30
	•	Korn (corn)	100
33	0,056	Reis	<b>3</b> 0 '
	•. •	Gerste	44
34 ·	0,056	Gerste	88
	0,560	Korn	100

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wocher	1)
35	0,056	Gerste	. 44	
•	0,560	Korn	100	•
36	. 0,560	Korn	100	
37 <sub>.</sub>	0,560	Korn	100	
38	0,056	Gerste	88	•
	0,560	, Korn	100	
	0,560	Sonnenblume	50	•
39	0,560	Korn	100	
	0,560	Sonnenblume	25	•
	0,560	Raps	бо	
40	0,560	Korn	100	•
	0,560	Sonnenblume	25	•
41	0,056	Gerste	. 50	
	0,560	Korn	100 (4	Wochen)
42	0,560	Korn	56 (4	Wochen)
43	0,560	Korn	93 (4	Wochen)
44	0,560	Korn	28 (4	Wochen)
45	0,056	Gerste	50	
	0,560	Sonnenblume	81	
46	0,056	Reis	100 (4	Wochen)
47	0,056	Rėis	100 (4	Wochen)
	0,056	Gerste	75 (4	Wochen)
	0,560	Raps (oilseed rape)	68 (4 )	Wochen)
48	0,056	Gerste	25	
·	0,560	Sonnenblume	67 (4	Wochen)
49	0,056	Sorghum	50	
	0,056	Gerste	. 50	·
*	0,560 409817/1	173	100 (4	Wochen)

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
50	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
51	0,560	Korn	42 (4 Wochen)
52	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
53	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
•	0,056	Gerste	50 (4 Wochen)
	0,560	Korn	7o (4 Wochen)
54	0,056	Gerste	50 (
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
55	0,056	Weizen	2o (4 Wochen)
	0,056	Gerste	100 (4 Wochen)
•	0,560	Korn	93 (4 Wochen)
56	0,056	Sorghum	1o (4 Wochen)
57	0,056	Gerste	50
c	o,560	Korn	100 (4 Wochen)
58	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
59	0,560	Korn	93 (4 Wochen)
60	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
•	o,560	Korn	42 (4 Wochen)
61	0,056	Sorghum	4o (4 Wochen)
	0,056	Gerste	75 (4 Wochen)
	0,560	Reis	7o (4 Wochen)
62	0,560	Raps	65 )4 Wochen)
63	0,056	Gerste	75
64	0,560	Korn	42 (4 Wochen)
65	0,560	Korn	7o (4 Wochen)
66	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
67	0,560	Korn	28 (4 Wochen)
68	0,056	Reis .	100 (4 Wochen)
	0,560	Korn	93 (4 Wochen)

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTO g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
69	0,560	Korn	42 (4 Wochen)
70	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
71	0,560	Korn	70 (4 Wachen)
72	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
•	0,056	Gerste	50 (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
73	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
74	0,560	Korn	42 (4 Wochen)
75	0,056	Sorghum	71
	0,056	Weizen	60
	0,560	Korn	87
	0,560	Raps	71
76	0,560	Korn	56 (4 Wochen)
77.	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
•	0,560	Zuckerrüben	28 (4 Wochen)
78	o,056	Reis -	100 (4 Wochen
•	ο <sub>•</sub> 560	Korn	100 (4 Wochen)
	0,560	Sonnenblume	81 (4 Wochen)
79	0,056	Gerste	5o
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
	0,560	Sonnenblume	67 (4 Wochen)
80	0,560	Korn	7o (4 Wochen)
•	0,560	Raps	56 (4 Wochen)
81	0,056	Gerste	50 (4 Wochen)
•	0,560	Sonnenblume	67 ( 4 Wochen)
82	0,560	Korn	56 (4 Wochen)
83	0,056	Reis	100 (4 Wochen)

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
84	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
•	0,056	Gerste	50 (4 Wochen)
85	0,056	Reis	100 (4 Wochen)
•	0,056	Gerste	75 (4 Wochen)
-	0,560	Korn	93 (4 Wochen)
86	0,056	Gerste	50 (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
. 87	0,560	Korn	93 (4 Wochen)
. 88	0,056	Gerste	45
89	0,056	Weizen	67
_	0,560	Raps ·	. 75.
90	0,056	Weizen	15
91	0,056	Sorghum	50
	0,560	Korn	84
92	0,560	Raps	<b>7</b> 5
93	0,560	Raps	75
94	0,560	Raps	75
95	0,560	Raps	75
96	0,560	Korn	80
97	0,056	Gerste	50
98	0,560	Sonnenblume	60
99	0,056	Gerste	88
100	0,560	Korn	100 .
101	0,560	Sonnenblume	100
102	0,560	Raps	5o
103	0,056	Sorghum	30 (4 Wochen)
·	0,560	Korn	100

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
104	0,056	Reis	3o (4 Wochen)
	0,056	Sorghum	3o (4 Wochen)
105	0,056	Weizen	3o (4 Wochen)
•	0,056	Gerste	75 (4 Wochen)
106	0,560	Sonnenblume	2o (4 Wochen)
107	0,056	Weizen	4o (4 Wochen)
-	0,056	Gerste	6o (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
108	0,560	Raps	75
109	0,560	Raps	75 <sup>-</sup>
110	0,560	Raps	75 ·
111	0,560	Sonnenblume	6o .
112	0,560	Raps	75
113	0,560	Raps	67
114	0,560	Raps	33
115	0,056	Gerste	7o. (4 Wochen)
	0,560	Korn	1o (4 Wochen)
116	0,056	Gerste	58 (4 Wochen)
	0,560	Sonnenblume	6o (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
117	0,056	Gerste	58 (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
118	0,056	Gerste	58 (4 Wochen)
	0,560	Korn	65 (4 Wochen)
119	0,056	Gerste	68 (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
120	0,560	Sonnenblume	3o ·
121	0,056	Reis	67 (4 Wochen)
	0,560	Raps .	6o (4 Wochen)

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC,	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
122	0,056	Gerste	58 (4 Wochen)
	0,560	Korn	100 (4 Wochen)
123	0,056	Reis	44 (4 Wochen)
124	0,056	Reis	67 (4 Wochen)
	0,056	Gerste	58 (4 Wochen).
125	0,056	Reis	88 (4 Wochen)
126	o , o 5 6	Reis	100
	0,056	Gerste	100
127	0,056	Reis	78
	0,056	Gerste	64
128	0,056	Reis	78
	0,056	Gerste	57
	o,56o	Raps	бо
129	0,056	Reis	78
	0,056	Gerste	43
	0,560	Sonnenblume	100
130	0,056	Reis	100
	0,056	Gerste	43
	ი "წნი	Raps	40
	0,560	Sojabohnen	33
131	0,056	Gerste	43
	0,560	Sonnenblume	100
	ō,560	Raps	80
	0,560	Sojabohnen	47
132	0,056	Reis	78
	0,056	Hafer	50
	0,056	Gerste	57
•	0,560	Raps	100
	0,560	Körn	58 /
•	·.	••	

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Menge von EPTC g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
133	0,056	Gerste	57
·	0,056	Hafer	40
	o <u>,</u> 560	Zuckerrüben	45
	0,560	Raps	100
134	056 و 0	Gerste	43
	0,560	Sojabohnen	33
	0,560	Raps	. 80
135	0,056	Hafer	60
	0,560	Korn	100
	0,560	Raps	100
136	0,056	Reis	55
	0,056	Gerste	57
	6,560	Korn	100
	0,560	Raps	80
137	0,056	Gerste	43
	0,560	Sonnenblume	70
	0,560	Sojabohnen	33
138	0,056	Reis	78
	0,056	Gerste	71
•	0,560	Raps	6o .
139	0,560	Sonnenblume	70
	0,560	Raps	60
140	0,560	Sonnenblume	100
	0,560	Raps	6o ·
	0,560	Sojabohnen	33
141	0,560	Sojabohnen	47
`	0,560	Raps	бо
142	0,056	Reis .	86
	0,056	Gerste	62,5

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Menge von EPTC, g/m <sup>2</sup>	Getreide	%-Schutz (2 Wochen)
	•		. ———
143	0,056	Reis	100
• .	0,056	Gerste	87,5
144	0,056	Sorghum	100
	0,056	Reis	86
•	0,056	Gerste	100
	0,560	Korn	100
145	0,056	Reis	100
	0,056	Gerste	100
146	0,056	Gerste	. 75
<i>.</i> ·	0,560	Raps	100
147	0,056	Reis	72
•	0,560	Korn	88
		·	

Bei Verwendung zusammen mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid in Mengen von 0,224 g/m<sup>2</sup> zeigten die Verbindungen Nr. 1 und Nr. 30 in Mengen von 0,560 g/m<sup>2</sup> nach 4 Wochen 100%igen Schutz für Sorghum. Die Verbindung Nr. 1 ergab ebenfalls einen 67%igen Schutz für Weizen.

Bei Verwendung mit 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff in Mengen von 0,112 g/m² ergaben die Verbindungen Nr. 1 und Nr. 30 in Mengen von 0,560 g/m² jeweils einen 60%igen Schutz für Baumwolle. Für Korn (corn) ergab Verbindung Nr. 1 ebenfalls einen 60%igen Schutz und Verbindung Nr. 30 einen 43%igen Schutz.

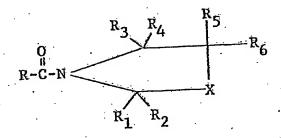
Die als Gegengift oder Gegenmittel wirkenden Verbindungen und Gemische der vorliegenden Erfindung können in jeder üblichen Form verwendet werden. So können die als Gegenmittel wirkenden Verbindungen in emulgierbaren Flüssigkeiten, emulgierbaren Konzentraten, Flüssigkeiten, netzbaren Pulvern, Pulvern, in granularer oder in jeder anderen üblichen Form formuliert werden. In der bevorzugten Form wird eine nicht phytotoxische Menge einer herbiziden Gegenmittel-Verbindung mit einem ausgewählten Herbizid vermischt und in die Erde+). Es ist jedoch verständlich, daß die Herbizide in die Erde eingearbeitet werden können und anschließend die als Gegenmittel wirkende Verbindung in die Erde eingearbeitet werden kann. Außerdem kann der Getreidesamen selbst mit einer nicht-phytotoxischen Menge der Verbindung behandelt werden und in die Erde, die mit den Herbiziden behandelt worden war oder die nicht mit den Herbiziden behandelt worden war und nachfolgend mit dem Herbizid behandelt wird, gebracht werden. Der Zusatz der als Gegenmittel wirkenden Verbindung beeinflußt nicht die herbizide Wirksamkeit der Herbizide.

Die Menge der vorhandenen als Gegenmittel wirkenden Verbindung kann zwischen etwa o,oo1 bis etwa 30 Gewichtsteile der hierin beschriebenen als Gegenmittel wirkenden Verbindung pro Gewichtsteil des Herbizides betragen. Die genaue Menge der als Gegenmittel wirkenden Verbindung wird gewöhnlich durch ökonomische Verhältnisse für die übliche wirksamste Menge bestimmt. Es ist verständlich, daß eine nicht-phytotoxische Menge der als Gegenmittel wirkenden Verbindung in den hier beschriebenen herbiziden Gemischen verwendet wird.

+) vor oder nach dem Pflanzen der Samen eingearbeitet

#### Patentansprüche:

### 1. Verbindung der allgemeinen Formel



worin X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, R einen Halogenalkylrest, einen Alkylrest oder einen Alkylthiorest,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig von einander ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest, ein Alkoxyalkylrest oder einen niederen Alkylolrest bedeuten, wobei wenn X ein Sauerstoffatom,  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoffatome oder Methylreste und  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, R keinen Dichlormethylrest bedeutet.

- 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Hälogen-alkylrest, R<sub>1</sub> einen niederen Alkylrest, R<sub>2</sub> einen niederen Alkylrest und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoff-atom bedeuten.
- 3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest,  $R_1$  einen Methylrest und  $R_2$  einen Äthylrest bedeuten.
- 4. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest,  $R_1$  einen Methylrest und  $R_2$  einen t-Butylrest bedeuten.

- 5. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest,  $R_1$  einen Methylrest und  $R_2$  einen i-Propylrest bedeuten.
- 6. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Alkylrest, R<sub>1</sub> einen niederen Alkylrest, R<sub>2</sub> niederen Alkylrest und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Schwefelatom, R einen Halogenalkylrest  $R_1$  einen niederen Alkylrest,  $R_2$  einen niederen Alkylrest und  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest,  $R_1$  einen Methylrest und  $R_2$  einen Methylrest bedeuten.
- 9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogenalkylrest, R<sub>1</sub> einen niederen Alkylrest, R<sub>2</sub> einen niederen Alkylrest und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 10. Verbindung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest,  $R_1$  einen Methylrest und  $R_5$  einen Methylrest bedeuten.
- 11. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogenalkylrest,  $R_1$  einen niederen Alkylrest,  $R_2$  einen niederen Alkylrest und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.

- 12. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogenalkylrest,  $R_1$  einen niederen Alkylrest,  $R_2$  einen niederen Alkylrest und  $R_4$  einen niederen Alkylrest und  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 13. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogenalkylrest,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  jeweils unabhängig voneinander einen niederen Alkylrest und  $R_6$  ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 14. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogenalkylrest,  $R_1$  einen Alkoxyalkylrest und  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 15. Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß R der Formel einen Dichlormethylrest und  $R_1$  einen Methoxymethylrest bedeuten.
- 16. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogen-alkylrest, R<sub>1</sub> einen niederen Alkylrest, R<sub>5</sub> einen niederen Alkylrest und R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoff-atom bedeuten.
- 17. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Halogen-alkylrest, R<sub>3</sub> einen niederen Alkylrest und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.

- 18. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Sauerstoffatom, R einen Dichlormethylrest,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  jeweils einen Methylrest,  $R_4$  einen Methylolrest und  $R_5$  und  $R_6$  jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.
- 19. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X der Formel ein Schwefelatom, R einen Dichlormethylrest R<sub>1</sub> einen Äthylrest und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.

Für: Stauffer hemical Company

(Dr.H.J.Wolff) Rechtsanwalt

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.